

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

12-01
J1002 U.S. PRO
09/961202
09/24/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 7月30日

出願番号

Application Number:

特願2001-229018

出願人

Applicant(s):

株式会社日本自動車部品総合研究所
株式会社デンソー

2001年 8月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3

【書類名】 特許願
【整理番号】 TIA1891
【提出日】 平成13年 7月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B01J 21/16
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内
【氏名】 中西 友彦
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内
【氏名】 小池 和彦
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
【氏名】 田中 政一
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
【氏名】 近藤 寿治
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
【氏名】 近藤 高史
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
【氏名】 長谷 智実
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
【氏名】 長谷川 順

【特許出願人】

【識別番号】 000004695

【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

【識別番号】 100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-683-6066

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-297944

【出願日】 平成12年 9月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105130

【包括委任状番号】 9105118

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミック担体およびセラミック触媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能な多数の細孔もしくは元素を有するセラミック担体であって、かつNO_x吸蔵能を有する金属元素を含有することを特徴とするセラミック担体。

【請求項2】 上記触媒成分を直接担持可能な細孔が、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラックおよびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなり、上記触媒成分を直接担持可能な元素が、上記基材セラミックの構成元素の一部を置換している置換元素である請求項1記載のセラミック担体。

【請求項3】 上記セラミックの構成元素の一部を上記NO_x吸蔵能を有する金属元素で置換することにより、上記触媒成分を直接担持可能な細孔となる結晶格子の欠陥を形成すると同時にNO_x吸蔵能を付与した請求項1または2記載のセラミック担体。

【請求項4】 上記触媒成分を直接担持可能な細孔に、上記NO_x吸蔵能を有する金属元素を担持することにより、NO_x吸蔵能を付与した請求項1または2記載のセラミック担体。

【請求項5】 上記NO_x吸蔵能を有する金属元素がアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素または遷移金属元素である請求項1ないし4のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項6】 上記基材セラミックがコーディエライトを主成分として含有する請求項1ないし5のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項7】 担体形状が、ハニカム状、ペレット状、粉体、フォーム体、纖維状および中空纖維状の少なくとも1種類である請求項1ないし6のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項8】 上記触媒成分を直接担持可能な細孔の直径または幅が、担持する触媒成分イオンの直径の1000倍以下であり、上記細孔の数が1×10¹¹個/L以上である請求項1ないし7のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれか記載の上記セラミック担体の表面に、コート層を形成することなしに触媒成分を直接担持させてなるセラミック触媒体。

【請求項10】 上記触媒成分が上記NO_x吸蔵能を有する金属元素に近接して担持される請求項9記載のセラミック触媒体。

【請求項11】 上記触媒成分が貴金属である請求項9または10記載のセラミック触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車エンジンの排ガス浄化用触媒等において、触媒成分を担持する担体として使用されるセラミック担体およびセラミック触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境保護のため、自動車の燃費向上によるCO₂排出量の低減と排出ガスのクリーン化が要求されている。この対応策として、希薄燃焼（リーンバーン）方式やNO_x吸蔵還元触媒の採用が急増している。NO_x吸蔵還元触媒は、例えば、図1（c）に示すように、高耐熱性のコーディエライトハニカム構造体を担体として用い、その表面にγ-アルミナ等の高比表面積材料で被覆（コート）して、Pt、Rh等の貴金属触媒と、NO_xを吸着する助触媒を担持してなる。アルカリ金属、アルカリ土類金属よりなる助触媒は、リーン雰囲気で放出されるNO_xを吸着し、リッチ雰囲気で放出して貴金属触媒により還元する。これにより、NO_xを無害化することができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来のNO_x吸蔵還元触媒で、高比表面積材料のコート層を形成するのは、従来のコーディエライトハニカム構造体が、必要な量の触媒成分を担持させるに十分な比表面積を有していないからである。しかしながら、ハニカム構造体のセル壁表面に、高比表面積材料のコート層を形成することは、重量増加による熱容量

増加をまねき、触媒の早期活性化の面で不利である。また、ハニカム構造体のセルの開口面積が低下するため圧損が増加するといった不具合がある。

【0004】

一方、本発明者等は、先に、比表面積を向上させるためにコート層を形成することなく、必要量の触媒成分を担持可能なセラミック担体を提案した（特願2000-104994）。そこで、本発明では、このセラミック担体をNO_x吸蔵還元触媒に応用して、NO_x吸蔵能を有するとともに、熱容量および圧損が低く、実用性に優れたセラミック担体およびセラミック触媒体を実現することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1のセラミック担体は、基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能な多数の細孔もしくは元素を有し、かつNO_x吸蔵能を有する金属元素を含有することを特徴とする。基材セラミック表面に多数の微細な細孔を形成することで、もしくは触媒成分と化学結合する元素を有することで、コート層を形成することなく、触媒成分を直接担持可能であり、さらに、NO_x吸蔵能を有する金属元素を有することで、触媒担持能とNO_x吸蔵能をあわせ有する高機能なセラミック担体が得られる。

【0006】

請求項2のように、上記触媒成分を直接担持可能な細孔は、例えば、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラックおよびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなる。結晶格子中の欠陥は数オングストローム程度、熱衝撃等によって形成される微細なクラックは数nm程度と、非常に微細であるので、担体の強度を低下させることなく、上記触媒成分を直接担持可能な細孔を形成可能である。

【0007】

また、上記触媒成分を直接担持可能な元素は、上記セラミックの基材を構成する元素の一部を置換している元素で、例えば、触媒成分と化学的な結合が可能な元素と置換することで、置換元素上に触媒成分を直接担持することが可能となる

【0008】

請求項3のように、具体的には、上記基材セラミックの構成元素の一部を上記NO_x吸蔵能を有する金属元素で置換することにより、上記触媒成分を直接担持可能な細孔となる結晶格子の欠陥を形成すると同時にNO_x吸蔵能を付与することができる。

【0009】

請求項4のように、上記触媒成分を直接担持可能な細孔に、上記NO_x吸蔵能を有する金属元素を担持することにより、NO_x吸蔵能を付与することもできる

【0010】

請求項5のように、上記NO_x吸蔵能を有する金属元素としては、例えば、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素または遷移金属元素が好適に用いられる。

【0011】

請求項6のように、好適には、上記基材セラミックとして、コーディエライトを主成分として含有するものを用いると、耐熱衝撃性が高く、好ましい。

【0012】

請求項7のように、担体形状は、ハニカム状、ペレット状、粉体、フォーム体、纖維状および中空纖維状のいずれでもよく、その少なくとも1種類を用いればよい。

【0013】

請求項8のように、上記触媒成分を直接担持可能な細孔の直径または幅が、担持する触媒成分イオンの直径の1000倍以下であり、上記細孔の数が1×10¹¹個/L以上であれば、従来の同等な量の触媒成分を担持可能である。

【0014】

請求項9の発明は、上記請求項1ないし8のいずれか記載の上記セラミック担体の表面に、コート層を形成することなしに触媒成分を担持させてなるセラミック触媒体である。このセラミック触媒体は、コート層を形成していないので、熱

容量および圧損が小さく、熱膨張係数が大きくなることもない。

【0015】

請求項10のように、上記触媒成分が上記NO_x吸蔵能を有する金属元素に近接して担持されると、NO_x還元を効率よく行うことができ、触媒性能が向上する。

【0016】

請求項11のように、上記触媒成分としては、例えば、貴金属が好適に使用できる。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のセラミック担体は、基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能な多数の細孔ないし元素を有し、かつNO_x吸蔵能を有する金属元素を含有するものである。本発明のセラミック担体の基材としては、例えば、理論組成が2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂で表されるコーディエライトを主成分とするコーディエライトハニカム構造体が好適に用いられる。コーディエライト以外にも、アルミナ、スピネル、チタン酸アルミニウム、炭化珪素、ムライト等のセラミックを用いることができる。

【0018】

本発明の第1の特徴は、基材セラミック表面に形成される触媒成分を直接担持可能な細孔を多数有することにある。この細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥（酸素欠陥または格子欠陥）、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなり、γ-アルミナ等の高比表面積のコート層を形成することなく、触媒成分を直接担持可能とする。触媒成分イオンの直径は、通常、0.1nm程度であるので、コーディエライトの表面に形成される細孔の直径あるいは幅は、その1000倍（100nm）以下、好ましくは、1～1000倍（0.1～100nm）、細孔の深さは、触媒成分イオンの直径の1/2倍（0.05nm）以上であることが好ましい。また、従来と同等な量の触媒成分（1.5g/L）を担持可能とするには、細孔の数が、 1×10^{11} 個/L以上、好ましくは 1×10^{16} 個/L以上、よ

り好ましくは 1×10^{17} 個/L 以上であるとよい。

【0019】

セラミック表面に形成される細孔のうち、結晶格子の欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥（金属空格子点と格子歪）がある。酸素欠陥は、セラミック結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。格子欠陥は、セラミック結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。

【0020】

結晶格子に酸素欠陥を形成するには、特願2000-104994に記載したように、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成する工程において、①焼成雰囲気を減圧または還元雰囲気とする、②原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気で焼成することにより、焼成雰囲気または出発原料中の酸素を不足させるか、③酸素以外のセラミックの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する方法が採用できる。コーディエライトの場合、構成元素は、Si(4+)、Al(3+)、Mg(2+)と正の電荷を有するので、これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO(2-)を放出し、酸素欠陥が形成される。

【0021】

また、格子欠陥については、④酸素以外のセラミック構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換することにより形成できる。コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO(2-)を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト

結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子歪が形成される。あるいは、電気的中性を維持するために、Si、Al、Mgの一部を放出し、空孔が形成される。この場合の焼成雰囲気は、大気雰囲気として、酸素が十分に供給されるようになる。なお、これら欠陥の大きさは数オングストーム以下と考えられるため、窒素分子を用いたBET法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない。

【0022】

酸素欠陥および格子欠陥の数は、コーディエライトハニカム構造体中に含まれる酸素量と相関があり、上記した必要量の触媒成分の担持を可能とするには、酸素量が47重量%未満（酸素欠陥）または48重量%より多く（格子欠陥）なるようになるのがよい。酸素欠陥の形成により、酸素量が47重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.2より少なくなり、コーディエライトの結晶軸のb₀軸の格子定数は16.99より小さくなる。また、格子欠陥の形成により、酸素量が48重量%より多くなると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.6より多くなり、コーディエライトの結晶軸のb₀軸の格子定数は16.99より大きくまたは小さくなる。

【0023】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミック表面の微細なクラックは、コーディエライトハニカム構造体に、熱衝撃または衝撃波を与えることによって、アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数形成される。ハニカム構造体の強度を確保するためには、クラックは小さい方がよく、幅が約100nm以下、好ましくは約10nm程度ないしそれ以下であるとよい。

【0024】

熱衝撃を与える方法としては、コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷する方法が用いられる。熱衝撃を与えるのは、コーディエライトハニカム構造体内に、コーディエライト結晶相およびアモルファス相が形成された後であればよく、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成して得られたコーディエライトハニカム構造体を、所定温度に再加熱し、次いで急冷する方法、あるいは、焼成して冷却する過程で

、所定温度から急冷する方法のいずれを採用することもできる。熱衝撃によるクラックを発生させるには、通常、加熱温度と急冷後の温度の差（熱衝撃温度差）が約80℃以上であればよく、クラックの大きさは熱衝撃温度差が大きくなるのに伴い大きくなる。ただし、クラックが大きくなりすぎると、ハニカム構造体としての形状の維持が困難になるため、熱衝撃温度差は、通常、約900℃以下とするのがよい。

【0025】

コーディエライトハニカム構造体において、アモルファス相は結晶相の周りに層状に存在している。コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷することにより熱衝撃を与えると、アモルファス相と結晶相では熱膨張係数に差があるために、この熱膨張係数の差と熱衝撃の温度差に相当する熱応力が、アモルファス相と結晶相の界面付近に作用する。この熱応力にアモルファス相あるいは結晶相が耐えられなくなると、微細なクラックが発生する。微細なクラックの発生量は、アモルファス相の量によって制御できる。また、熱衝撃の代わりに、超音波や振動等の衝撃波を与えることもでき、コーディエライト構造内の強度の低い部分が衝撃波のエネルギーに耐えられなくなった時に、微細なクラックが発生する。この場合の微細なクラックの発生量は、衝撃波のエネルギーにより制御できる。

【0026】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミックを構成する元素の欠損は、液相法によりコーディエライト構成元素や不純物が溶出することによって形成される。例えば、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属またはアモルファス相自身が、高温高圧水、超臨界流体、あるいはアルカリ溶液等の溶液に溶出することによって形成され、これら元素の欠損が細孔となって、触媒を担持可能とする。または、気相法により、化学的または物理的に欠損を形成することもできる。例えば、化学的方法としてはドライエッティングが、物理的方法としてはスパッタエッティングが挙げられ、エッティング時間や供給エネルギー等により、細孔量を制御できる。

【0027】

さらに、元素置換によって、基材セラミック表面に触媒担持能を有する元素を多数配置することもできる。この場合、セラミックの構成元素、例えば、コーディエライトのSi、Al、Mgと置換される元素は、これら構成元素よりも担持される触媒成分との結合力が大きく、触媒成分を化学的結合により担持可能な元素が用いられる。具体的には、これら構成元素と異なる元素で、その電子軌道にdまたはf軌道を有する元素が挙げられ、好ましくはdまたはf軌道に空軌道を有するか、または酸化状態を2つ以上持つ元素が用いられる。dまたはf軌道に空軌道を有する元素は、担持される触媒成分とエネルギー準位が近く、電子の授与が行われやすいため、触媒成分と結合しやすい。また、酸化状態を2つ以上持つ元素も、電子の授与が行われやすく、同様の作用が期待できる。

【0028】

dまたはf軌道に空軌道を有する元素の具体例には、W、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ru、Rh、Ce、Ir、Pt等が挙げられ、これら元素のうちの少なくとも1種類またはそれ以上を用いることができる。これら元素のうち、W、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Mo、Ru、Rh、Ce、Ir、Ptは、酸化状態を2つ以上持つ元素であり、酸化状態を2つ以上持つ元素の具体例としては、その他、Cu、Ga、Ge、Se、Pd、Ag、Au等が挙げられる。

【0029】

これら置換元素で、セラミックの構成元素を置換する場合には、上述したように、セラミック原料中に置換元素を添加、混練する方法を採用することもできるが、予め、置換される構成元素の原料の一部を置換量に応じて減らしておき、通常の方法で、混練、成形、乾燥させた後、置換元素を含む溶液に含浸させることもできる。これを溶液から取り出し、乾燥させた後、大気雰囲気中で脱脂、焼成する。このように成形体に含浸させる方法を用いると、成形体表面に置換元素を多く存在させることができ、その結果、焼成時に表面で元素置換がおきて固溶体を生じやすくなるので、好ましい。

【0030】

置換元素の量は、総置換量が、置換される構成元素の原子数の0.01%以上50%以下、好ましくは5~20%の範囲となるようにするのがよい。なお、置換元素が、基材セラミックの構成元素と価数の異なる元素である場合には、上記したように、価数の差に応じて格子欠陥または酸素欠陥が同時に生じるが、置換元素を複数使用し、置換元素の酸化数の和と、置換される構成元素の酸化数の和と等しくなるようにすれば、欠陥は生成しない。このように、全体として価数の変化がないようにし、触媒成分を置換元素との結合によってのみ担持させるようにしてもよい。

【0031】

本発明の第2の特徴は、セラミック担体が、NO_x吸蔵能を有する金属元素を含有することにある。NO_x吸蔵能を有する金属元素としては、例えば、Na、K、Rb、Cs、Fr等のアルカリ金属元素、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra等のアルカリ土類金属元素、Sc、Y、La、Ce等の希土類元素、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr等の遷移金属元素が挙げられる。これら元素はいずれも排ガス中のNO_xと反応して硝酸塩を形成するもので、雰囲気に応じてNO_xを吸蔵ないし放出する機能を有する。

【0032】

本発明では、これらアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素および遷移金属元素から選ばれる少なくとも1種類を、金属もしくは酸化物として用いることで、触媒担持能を有する本発明のセラミック担体に、同時にNO_x吸蔵能を持たせている。

【0033】

NO_x吸蔵能を有する金属元素を、セラミック担体に含有させるには、(1)セラミックの構成元素の一部を、NO_x吸蔵能を有する金属元素で置換する、(2)セラミック担体に設けた触媒担持可能な細孔ないし元素に、上記NO_x吸蔵能を有する物質を担持する、の2つの手段が採用できる。(1)の手段を用いた場合には、同時にセラミック結晶格子中の欠陥からなる細孔を形成することで、または、触媒成分と結合可能かつNO_x吸蔵能を有する元素を用いることで、触媒担持能とNO_x吸蔵能を同時に付与することが可能になる。これらの手段について

順に説明する。

【0034】

例えば、NO_x吸蔵能を有するアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素は、それぞれ価数が1+、2+であるため、価数の異なるセラミック構成元素と置換する形でセラミック中に含有させると、上述した細孔となる欠陥形成方法の③、④で説明したのと同様に価数の変化を補うために酸素の過不足が生じ、結晶格子に酸素欠陥または格子欠陥が形成される。コーディエライトの場合、構成元素の価数は、Si (4+)、Al (3+)、Mg (2+) であるので、欠陥形成元素としてアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素を使用し、より価数の大きな構成元素の位置に置換させることで、酸素欠陥からなる細孔を形成するとともに、NO_x吸蔵能を発現することができる。

【0035】

置換方法は、上記③、④で説明したのと同様で、Si源、Al源の少なくとも一部を、欠陥形成元素の化合物に代えたコーディエライト原料を用いればよい。また、dまたはf軌道を空軌道を有する置換元素として例示したCe、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等は、同時に、NO_x吸蔵能を有するので、これら元素を用いても、同様の作用効果が得られる。

【0036】

このセラミック担体に、貴金属等よりなる触媒成分を担持させることで、γ-アルミナのコートなしに、NO_x吸蔵還元触媒となるセラミック触媒体が容易に得られる。図1 (a) に示すように、このセラミック触媒体は、ハニカム構造の担体の組成中に、NO_x吸蔵能を有するアルカリ金属、アルカリ土類金属等を欠陥形成元素として含有し、これによって形成される細孔に、Pt、Rh等の触媒成分を担持させているので、主触媒であるPt、Rh等と、助触媒となるNO_x吸蔵能を有する金属元素が近接する。従って、吸蔵されたNO_xが放出された時に、近接する貴金属触媒によって容易に還元することができるので、NO_x浄化効率が向上する利点がある。

【0037】

ここで、セラミック担体に形成される細孔を、NO_x吸蔵能を有する金属元素

の置換のみによって形成する必要はなく、他の置換元素を用いたり、あるいは焼成後に熱衝撃や衝撃波を加えて微細なクラックを形成する等、上述した細孔形成方法を複数組み合わせることもできる。このようにすれば、必要に応じて細孔の数を増加させ、触媒成分の担持に十分な数とすることができます。

【0038】

触媒成分を担持する場合には、触媒成分を溶媒に溶解して、コーディエライトハニカム構造体に含浸させる。これにより、格子欠陥やクラック等の細孔内に触媒成分が保持され、または置換元素との結合によって、γ-アルミナのコートなしに、0.1 g/L以上の触媒成分を担持することができる。触媒成分としては、Pt、Rh、Pd等の貴金属触媒が好適に使用される。触媒成分を担持させるための溶媒は水でもよいが、本発明のコーディエライトハニカム構造体に形成される欠陥やクラック等の細孔が微細であるため、水よりも表面張力の小さな溶媒、例えばメタノール等のアルコール系溶媒を用いるとより好ましい。水のように表面張力の大きい溶媒は、細孔内に浸透しにくいため、細孔を十分に活用できない場合があるが、表面張力の小さな溶媒を用いることで、微細な細孔内にも入り込むことができ、細孔を十分に活用して、0.5 g/L以上の触媒成分を担持することが可能である。

【0039】

NO_x吸蔵能を有する金属元素で置換する代わりに、(2)の手段のように、上記した方法で形成した触媒担持可能な細孔または元素を有するコーディエライトハニカム構造体よりなる担体に、NO_x吸蔵能を有する金属元素を担持させて、NO_x吸蔵能を有するセラミック担体とすることも、もちろんできる。この場合のNO_x吸蔵能を有する金属元素の担持方法は、上記触媒成分の担持と同様に行い、例えば、NO_x吸蔵能を有する金属元素を含む塩（硝酸塩、酢酸塩、塩化合物、炭酸塩等）を溶媒に溶解し、含浸させることによって、γ-アルミナをコートすることなく、容易に必要量の助触媒成分を担持させることができる。さらに、同様にして、貴金属等の触媒成分を担持させることにより、図1(b)に示すように、セラミック担体の細孔内に、NO_x吸蔵能を有するアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類、遷移金属と、Pt、Rh等の貴金属触媒を担持させたセ

ラミック触媒体が得られる。

【0040】

このようにして得られたセラミック触媒体は、図1 (c) に示した従来のセラミック触媒体に比べて、熱容量および圧損の低減が可能となる。また、このセラミック触媒体の浄化性能を向上させるために、さらに、外部から熱エネルギーや電気エネルギー等を投入する構成としてもよい。例えば、図2 (a) に示すように、セラミック触媒体の上流側に熱源としてのヒータをできるだけ近接させて設置し (3 cm以内) 、加熱することで、セラミック触媒体に入る排気ガス温度を300°C以上に上げ、浄化性能を90%から97%に向上できる。電気エネルギーとしては、図2 (b) のように、セラミック触媒体の周囲にプラズマ発生装置を配置し、高周波を供給して、セラミック触媒体にプラズマを供給する方法があり、同様の効果が得られる。

【0041】

ここで、担体形状は、ハニカム形状の他、ペレット、粉体等の形状であってもよい。さらに、図3 (a) ~ (c) に示すフォーム体、纖維状および中空纖維状であってもよく、ハニカム形状に比べて表面積が大きくできる。特に、纖維状および中空纖維状の場合は、ガスと触媒との接触面積を増すことができる。また、フォーム体は、ペレット、粉体、纖維状および中空纖維状より圧損が小さく、さらにガス流路が複雑となるため、ガスと触媒とが触れやすく、反応効率が高い。

【0042】

【実施例】

以下に本発明の実施例および比較例を示す。

(実施例1~6)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化アルミニウムと、Si源の10%をSiと価数が異なりNOx吸収能を有する元素(Ba、Sr)の化合物を使用し、これら出発原料をコーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この調合原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混練して粘土状としたものを、セル壁厚100μm、セル密度400cps (1平方インチ当たりのセル個数)、直径50mmのハニ

カム形状に成形した。このハニカム構造体を大気雰囲気で1390°Cで2時間保持することにより焼成して、本発明のセラミック担体とした（実施例1、2）。

【0043】

また、コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化アルミニウムと、Al源の10%をAlと価数が異なりNOx吸蔵能を有する元素（Ba、Sr）の化合物を使用して同様に焼成したもの（実施例3、4）、コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化アルミニウムと、Mg源の10%をMgと価数が異なりNOx吸蔵能を有する元素（Cs、K）の化合物を使用して同様に焼成したもの（実施例5、6）を製作した。

【0044】

得られたハニカム構造体のそれぞれにつき、コーディエライト結晶の結晶軸の a_0 軸の格子定数、Pt担持量、ハニカム構造体の流路方向の熱膨張係数、および流路方向の圧壊強度、およびNOx吸蔵量を測定して、結果を表1に記した。ここで、コーディエライト結晶の結晶軸の a_0 軸の格子定数は、X線回折の粉末法でのコーディエライト（100）面の回折ピーク位置から求め、回折ピーク位置の補正のためMn₂O₃を測定サンプルに添加し、Mn₂O₃（112+面）を基準とした。Pt担持量は、白金溶液を用いてハニカム構造体にPtを担持させたハニカム構造体を粉碎して蛍光X線装置で測定した。熱膨張係数の測定は押棒式熱膨張計法を行い、25°Cから800°Cの間の平均の熱膨張係数で評価した。ハニカム構造体の流路方向の圧壊強度は、直径1インチで長さ1インチの円柱を切り出し、流路方向に荷重を加えて破壊された時点の圧力を圧壊強度とした。また、NOx吸蔵量は、1000ppmNOガス雰囲気下でO₂ガスを5%流した時（N₂バランス）の、セラミック触媒体入口と出口におけるNOx濃度変化から、NOx低下量、すなわちセラミック触媒体に吸蔵されたNOx量を求め、NOx吸蔵量とした。

【0045】

【表1】

置換法	置換元素	格子定数 a軸 (nm)	Pt 損持量 (g/L)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	圧縮強度 (Mpa)	NOx 吸藏量 (モル)
実施例 1	Ba	0.840	8.6 ± 0.4	0.94 ± 0.05	11.5 ± 1.0	0.9 ± 0.06
実施例 2	Sr	0.847	8.1 ± 0.5	0.97 ± 0.03	11.7 ± 1.1	0.8 ± 0.07
実施例 3	Ba	0.845	7.5 ± 0.3	0.88 ± 0.03	12.2 ± 1.2	0.8 ± 0.06
実施例 4	Sr	0.840	7.3 ± 0.4	0.90 ± 0.04	12.4 ± 1.1	0.7 ± 0.07
実施例 5	Cs	0.841	7.5 ± 0.4	0.97 ± 0.06	11.2 ± 1.0	1.0 ± 0.08
実施例 6	K	0.840	7.1 ± 0.3	0.98 ± 0.06	11.4 ± 0.9	0.9 ± 0.09

【0046】

(実施例 7 ~ 10)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化アルミニウムと、A1源の10%をA1と価数が異なる酸化タンゲステン(WO_3)を使用し、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この調合原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混練して粘土状としたものを、セル壁厚100 μ m、セル密度400cpsi(1平方インチ当たりのセル個数)、直径50mmのハニカム形状に成形した。このハニカム構造体を大気雰囲気で1390℃で2時間保持することにより焼成した。得られたハニカム構造体に、NOx吸収能を有する元素(Ba、Sr、Cs、K)のイオンを担持した。NOx吸収能を有する元素を担持させるための溶媒としては、水またはエタノールを用い、ハニカム構造体を含浸、乾燥させた後、大気雰囲気中で焼き付けて、本発明のセラミック担体とした。

【0047】

得られたハニカム構造体のそれぞれにつき、Pt担持量、ハニカム構造体の流路方向の熱膨張係数、および流路方向の圧壊強度、およびNOx吸収量を測定して、結果を表2に記した。

【0048】

【表2】

担持法

	置換元素	担持元素	Pt 担持量 (g/L)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	圧縮強度 (Mpa)	NOx 吸収量 (モル)
実施例 7	W	Ba	5.2 ± 0.6	0.88 ± 0.03	13.4 ± 1.4	1.5 ± 0.11
実施例 8	W	Sr	4.8 ± 0.5	0.90 ± 0.04	13.0 ± 1.3	1.3 ± 0.10
実施例 9	W	Cs	4.9 ± 0.5	0.91 ± 0.04	14.4 ± 1.4	1.8 ± 0.12
実施例 10	W	K	4.5 ± 0.4	0.93 ± 0.04	13.2 ± 1.2	1.7 ± 0.11
比較例 1	—	Ba	—	1.00 ± 0.05	11.0 ± 1.7	0.9 ± 0.21

【0049】

(比較例 1)

次に、比較のため、コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化アルミニウムを使用し、置換元素を用いずに、同様の方法で得たコーディエライトハニカム構造体を担体とし、 γ -アルミナよりなるコート層を形成して、その表面に、NO_x吸蔵能を有する元素(Ba)のイオンとPt触媒を担持させた。同様の方法で、Pt担持量、ハニカム構造体の流路方向の熱膨張係数、および流路方向の圧壊強度、およびNO_x吸蔵量を測定して、結果を表2に併記した。なお、Pt担持量は、 γ -アルミナをコートしないセラミック担体について測定した。

【0050】

表1、2から明らかなように、コーディエライト構成元素であるSi、Al、Mgを価数の小さな元素で置換した実施例1～6では、コーディエライト結晶の結晶軸のa0軸の格子定数は小さくなってしまい、コーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少して、酸素欠陥が形成していることが確認された。このセラミック担体にPtを担持させたところ、4.5～8.6g/LのPtが担持され、図3(a)のように、NO_x吸蔵能を有する元素によって形成される酸素欠陥にPtが担持されていると考えられる。実施例1～6の熱膨張係数はすべて、触媒担体に必要とされる $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下を満足する。流路方向の圧壊強度も、すべて11.92MPa以上と触媒コンバータへの組付け荷重に耐えるのに必要とされる流路方向の圧壊強度10MPaを越えている。NO_x吸蔵量は、0.7モル以上を示し、NO_x吸蔵触媒として十分使用できるレベルであることが分かる。

【0051】

また、実施例7～10では、図3(b)のように、置換元素により酸素欠陥を形成したセラミック担体に、NO_x吸蔵能を有する元素とPt触媒を担持させた構造となっている。実施例7～10でも、Pt担持量、熱膨張係数、流路方向の圧壊強度、NO_x吸蔵量は、実施例1～6と同等レベルである。

【0052】

ここで、本発明のセラミック担体は、図3(a)に図示されるように、コーディエライト単位結晶格子中のNO_x吸蔵能を有する欠陥形成元素の近傍に触媒が

担持されるため、NO_x吸収能が最大限に発揮されることになる。そのため、NO_x吸収能のバラツキが小さくなり、安定した製品を供給できる。図3 (b) の構成も同様であり、NO_x吸収能を有する元素とPt触媒が比較的近傍に担持されるため、バラツキはやや大きくなるものの、NO_x吸収量は増加し、同等の効果が得られる。これに対し、比較例の構成では、比表面積の大きなγ-アルミナに、NO_x吸収能を有する元素とPt触媒を担持させるため、これらの距離が近いものと遠いものができる、NO_x吸収能のバラツキが大きくなる。

【0053】

(実施例11～14)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化アルミニウムを用い、コーディエライトの構成元素であるAlをWで元素置換したセラミック担体を作製した。まず、コーディエライト化原料から、予めAl源の5～20%を減らした材料を使用し、上記各実施例と同様の方法でハニカム形状の成形体を作製し、乾燥させた。次いで、この乾燥体を置換元素であるWの化合物としてWO₃を含む溶液に含浸させた。これを溶液から取り出し、乾燥させて、ハニカム成形体の表面に置換されるWO₃が多く存在する状態とし、大気雰囲気中、900℃で脱脂した後、昇温速度5～75℃/hr、1300～1390に保持して焼成した。

【0054】

得られたハニカム構造体を、NO_x吸収能を有する金属元素(Na、Mg、Y、Zr)の硝酸塩と、触媒原料(0.07mol/L塩化白金酸、0.05mol/L塩化ロジウム)を含む水またはアルコール溶液に含浸した。溶液から取り出したハニカム構造体を乾燥させた後、大気雰囲気中、500℃で2時間焼成して、セラミック触媒体を得た。

【0055】

得られたセラミック触媒体のNO_x吸収量を、同様の方法でそれぞれ測定し、結果を表3に記した。塩基性の強いアルカリ金属(Na)、アルカリ土類金属(Mg)の他、希土類(Y)、遷移金属(Zr)の各元素でもNO_x吸収能を示すことが確認された。また、置換元素であるWの結合エネルギーをXPSを用いて測

定したところ、触媒成分およびNO_x吸収能を有する元素を担持させることによって、結合エネルギーが変化しており、これら元素との間に化学結合が存在していることが確認された。セラミック担体の他の構成元素には、価数の変化は見られなかった。

【0056】

【表3】

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
NO _x 吸収金属	Na	Mg	Y	Zr
NO _x 吸収量 (モル/NO)	2.1×10^{-4}	1.9×10^{-4}	1.1×10^{-4}	1.0×10^{-4}

【0057】

(実施例15~16)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化アルミニウムと、Si源の20%をSiと価数が異なる酸化タンゲステン(WO₃)10%と、Siと価数が異なりNO_x吸収能を有する元素(Ba、Sr)の化合物10%を使用し、これら出発原料をコーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この調合原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混練して粘土状としたものを、セル壁厚100μm、セル密度400cpsi(1平方インチ当たりのセル個数)、直径50mmのハニカム形状に成形した。このハニカム構造体を大気雰囲気で1290℃で2時間保持することにより焼成して、本発明のセラミック担体とした(実施例15、16)。

【0058】

得られたハニカム構造体のそれぞれにつき、Pt担持量、ハニカム構造体の流路方向の熱膨張係数、および流路方向の圧壊強度、およびNO_x吸収量を測定して、結果を表4に記した。

【0059】

(実施例17~18)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化アルミニウムと、Si源の20%をSiと価数が異なる酸化タンゲステン(WO₃)10%と、酸化コバルト(CoO)10%を使用して置換し、これら出発原料をコーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この調合原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混練して粘土状としたものを、セル壁厚100μm、セル密度400cpsi(1平方インチ当たりのセル個数)、直径50mmのハニカム形状に成形した。このハニカム構造体を大気雰囲気で1290℃で2時間保持することにより焼成して、本発明のセラミック担体とした。

【0060】

得られたハニカム構造体に、NO_x吸収能を有する元素(Ba、K)のイオンを担持した。NO_x吸収能を有する元素を担持させるための溶媒としては、水ま

たはエタノールを用い、ハニカム構造体を含浸、乾燥させた後、大気雰囲気中で焼き付けて、本発明のセラミック担体とした。（実施例17、18）。

【0061】

得られたハニカム構造体のそれぞれにつき、Pt担持量、ハニカム構造体の流路方向の熱膨張係数、および流路方向の圧壊強度、およびNOx吸収量を測定して、結果を表4に記した。

【0062】

【表4】

置換元素	格子定数 a軸 (nm)	Pt 携持量 (g/L)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	圧縮強度 (Mpa)	NOx 吸藏量 (モル)
実施例15 W/Ba	0.842	7.2 ± 0.6	0.98 ± 0.03	11.4 ± 1.0	1.1 ± 0.06
実施例16 W/Sr	0.843	6.8 ± 0.5	0.97 ± 0.04	12.0 ± 1.0	1.2 ± 0.06
置換元素	担持元素	Pt 携持量 (g/L)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	圧縮強度 (Mpa)	NOx 吸藏量 (モル)
実施例17 W/Co	Ba	5.9 ± 0.5	0.95 ± 0.04	11.4 ± 1.2	1.8 ± 0.12
実施例18 W/Co	K	5.5 ± 0.4	0.98 ± 0.04	11.2 ± 1.0	1.7 ± 0.11

【図面の簡単な説明】

【図1】

(a)、(b) は本発明のセラミック触媒体の構造を示す模式図、(c) は従

來のセラミック触媒体の構造を示す模式図である。

【図2】

(a)、(b)は本発明のセラミック触媒体にエネルギーを供給する手段を併設した構成を示す図である。

【図3】

本発明のセラミック触媒体の形状例を示す図で、(a)はフォーム体、(b)は纖維状、

(c)は中空纖維状のセラミック触媒体を示す模式図である。

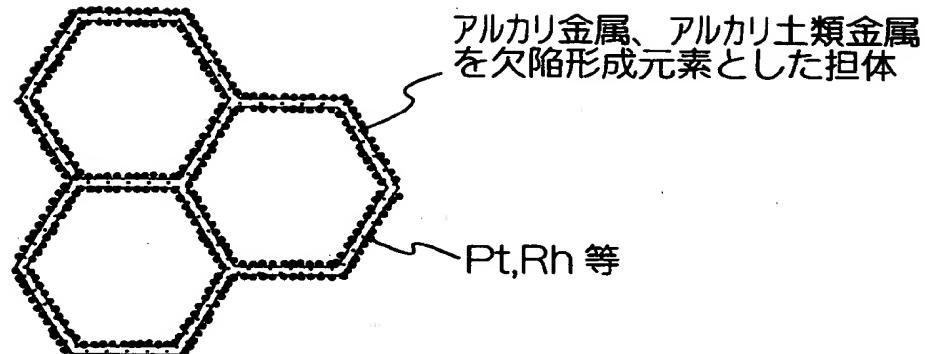
【図4】

(a)は実施例1～6のセラミック触媒体の構成を示す模式図、(b)は実施例7～10のセラミック触媒体の構成を示す模式図、(c)は比較例1のセラミック触媒体の構成を示す模式図である。

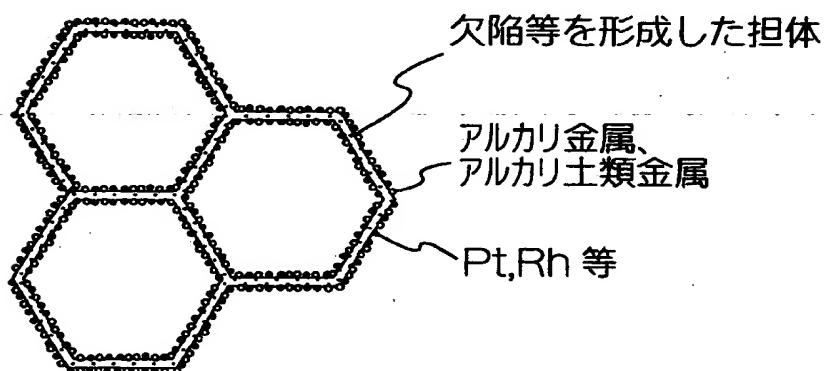
【書類名】 図面

【図1】

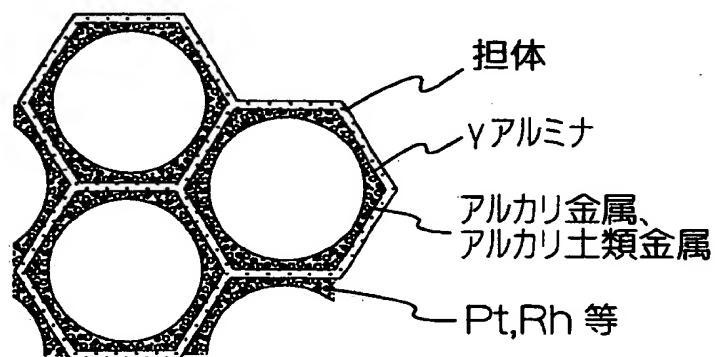
(a)



(b)

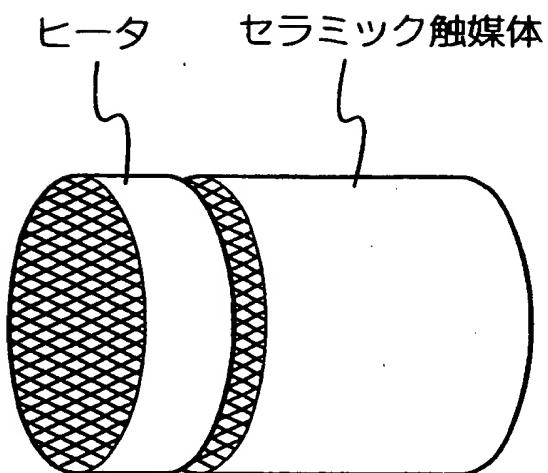


(c)

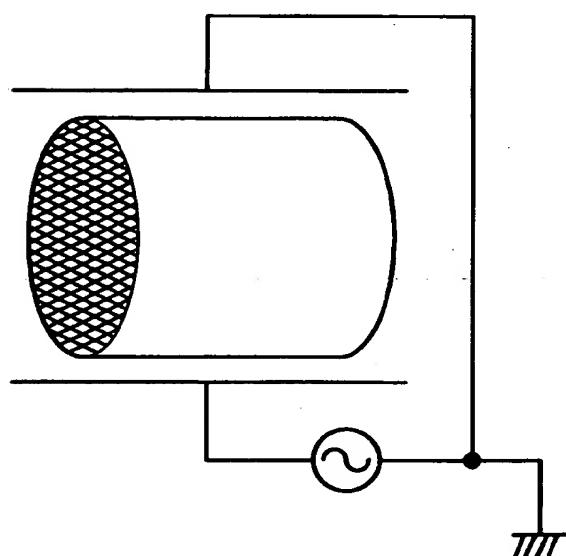


【図2】

(a)

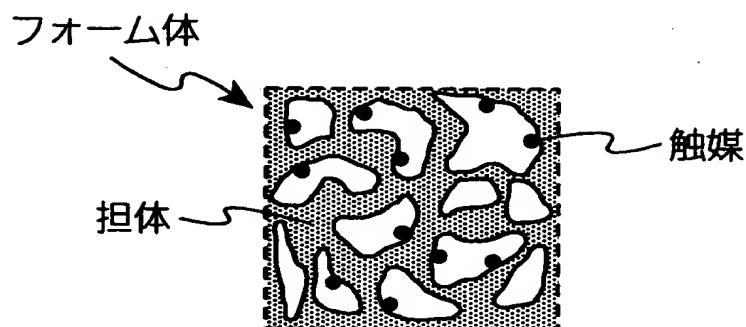


(b)

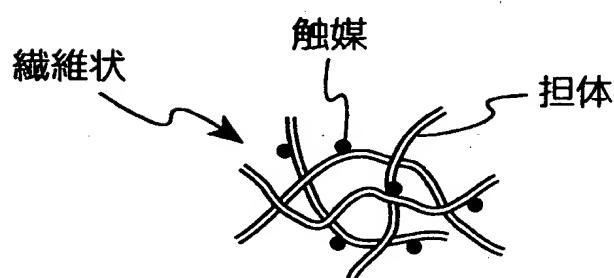


【図3】

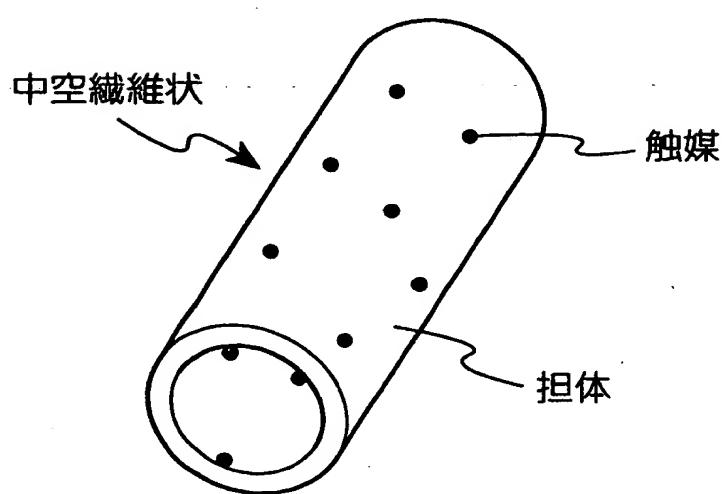
(a)



(b)

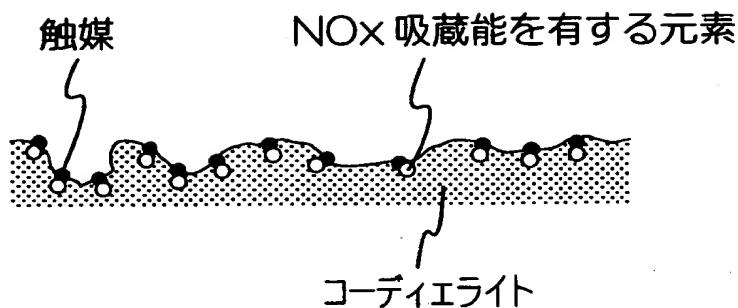


(c)

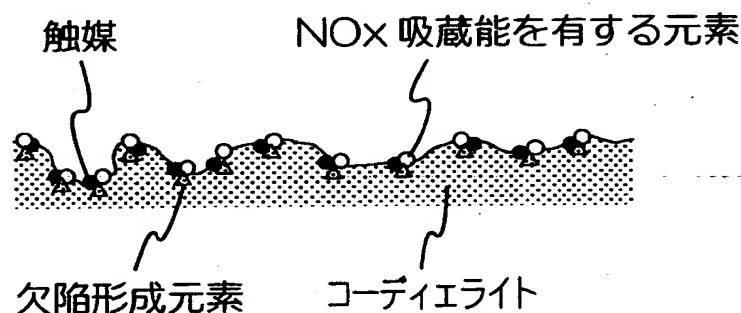


【図4】

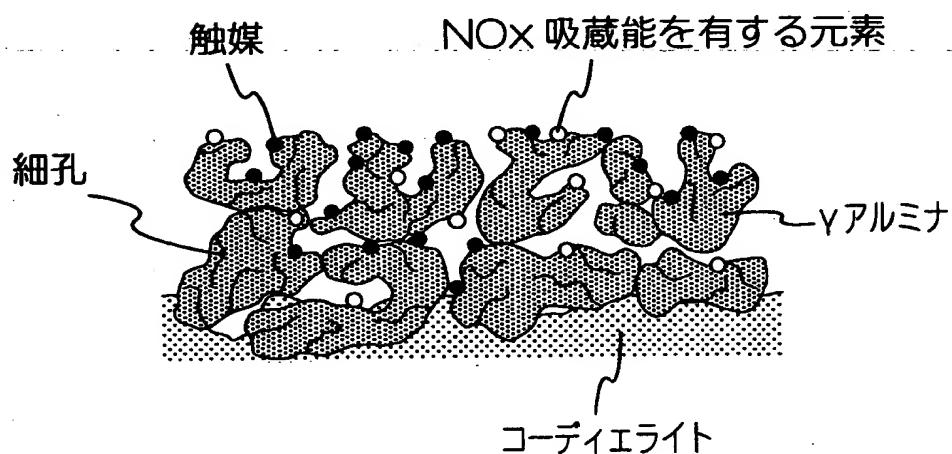
(a) (実施例 1~6)



(b) (実施例 7~10)



(c) (比較例)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 NO_x 吸収能を有するとともに、熱容量および圧損が低く、実用性に優れたセラミック担体およびセラミック触媒体を得る。

【解決手段】 コーディエライトの構成元素の一部を NO_x 吸収能を有する元素で置換して欠陥を形成することにより、セラミック表面に触媒成分を直接担持可能な多数の細孔を形成すると同時に、 NO_x 吸収能を有するセラミック担体を得る。 γ -アルミナのコート層を形成する必要がないので、熱容量および圧損の低い NO_x 吸収還元触媒が得られる。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地
氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所

出願人履歴情報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日 1996年10月 8日

[変更理由] 名称変更

住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

氏 名 株式会社デンソー